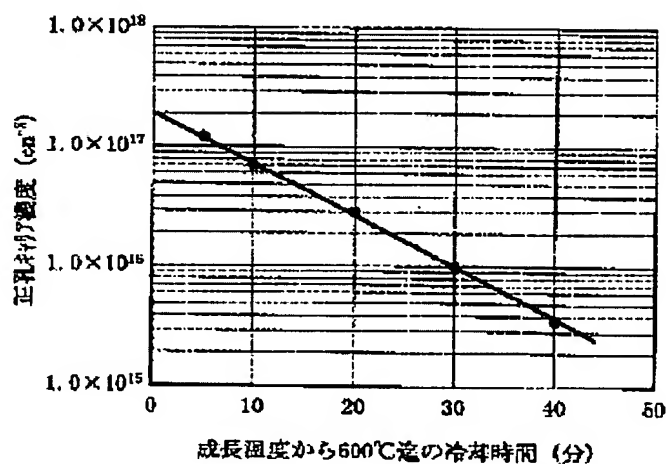


**P-TYPE NITRIDE SEMICONDUCTOR AND ITS MANUFACTURING METHOD****Publication number:** JP2002203798**Publication date:** 2002-07-19**Inventor:** SHINAGAWA SHUICHI; KAMEI HIDENORI; TAKEISHI  
HIDEMI**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**Classification:****- International:** *H01L33/00; H01L21/205; H01L33/00; H01L21/02;*  
(IPC1-7): H01L21/205; H01L33/00**- european:****Application number:** JP20010372296 20011206**Priority number(s):** JP20010372296 20011206

Report a data error here

**Abstract of JP2002203798****PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a p-type nitride semiconductor with improved quality without any annealing after growth.**SOLUTION:** The p-type nitride semiconductor has a p-type nitride semiconductor layer formed at a higher growth temperature than 600 deg.C on a substrate. The concentration of a positive hole carrier immediately after cooling the p-type nitride semiconductor is set to 35-100% of the concentration of an assumed positive hole carrier at a cooling time of 0 minute, in the relationship between cooling time required for cooling from the substrate temperature for forming the p-type nitride semiconductor layer to 600 deg.C and the concentration of a positive hole carrier obtained after cooling.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-203798  
(P2002-203798A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 21/205  
33/00

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/205  
33/00

データベース(参考)

5 F 0 4 1  
C 5 F 0 4 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-372296(P2001-372296)  
(62) 分割の表示 特願平11-293319の分割  
(22) 出願日 平成11年10月15日 (1999.10.15)(71) 出願人 000003821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72) 発明者 品川 修一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72) 発明者 亀井 英樹  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74) 代理人 100097445  
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

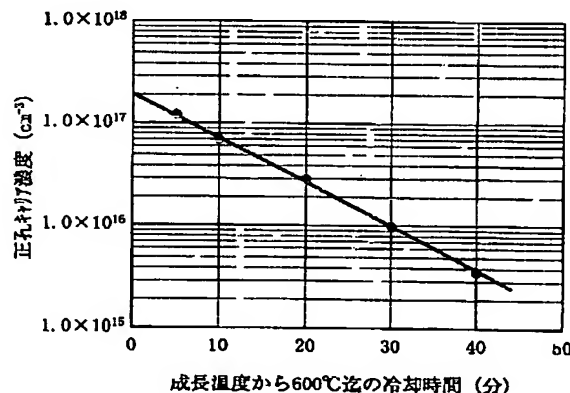
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 p型窒化物半導体及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 成長後のアニーリングを行なうことなく良質なp型窒化物半導体を得られるようにする。

【解決手段】 基板上に600℃より高い成長温度で形成されたp型窒化物半導体層を有し、p型窒化物半導体の冷却直後の正孔キャリア濃度が、p型窒化物半導体層を形成する前記基板温度から600℃まで冷却するのに要する冷却時間と冷却後に得られる正孔キャリア濃度との関係において、冷却時間0分における想定された正孔キャリア濃度の35～100%である構成とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に600℃より高い成長温度で形成されたp型窒化物半導体層を有し、前記p型窒化物半導体の冷却直後の正孔キャリア濃度が、前記p型窒化物半導体層を形成する前記基板温度から600℃まで冷却するのに要する冷却時間と冷却後に得られる正孔キャリア濃度との関係において、前記冷却時間0分における想定された正孔キャリア濃度の35～100%であることを特徴とするp型窒化物半導体。

【請求項2】前記p型窒化物半導体層を形成する前記基板温度から600℃まで冷却するのに要する冷却時間と冷却後に得られる正孔キャリア濃度との関係において、前記冷却時間0分における想定された正孔キャリア濃度の60～100%であることを特徴とする請求項1に記載のp型窒化物半導体。

【請求項3】温度が600℃を超える基板温度で保持された基板の上に、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上にp型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、前記冷却工程において、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を前記半導体形成工程における基板温度から600℃まで10分以内に冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法。

【請求項4】前記冷却工程において、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を前記半導体形成工程における基板温度から600℃まで5分以内に冷却することを特徴とする請求項3に記載のp型窒化物半導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色光等の短波長光を発光する発光装置等に用いられるGaN系III族窒化物半導体のうちのp型窒化物半導体、特に、成長後のアニーリング処理が不要なp型窒化物半導体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ますます情報量が増大する光情報処理装置等に用いられる短波長の発光素子の材料として、比較的バンドギャップが大きいGaN系III族窒化物半導体が注目されている。これらダイオード素子やレーザ素子等の発光素子にはその接合面の近傍でキャリアを再結合させ、その再結合光を放射するpn接合を有する構成が不可欠である。良く知られているように、マグネシウム(Mg)等のアクセプタがドーパされてなるp型窒化物半導体は、マグネシウムの活性化率がドナーと比べて著しく低いため、低抵抗のp型窒化物半導体を得るのは容易でない。

【0003】そこで、従来は、成長後に室温に戻しても

高抵抗であったp型窒化物半導体に対して熱処理(ポストアニーリング)を行なって、マグネシウムと水素とからなる複合体の水素をマグネシウムから解離させることにより、低抵抗のp型窒化物半導体を得る方法が一般に行なわれている。しかしながら、生産性の向上を図るためにも、ポストアニーリングを行わずに低抵抗のp型窒化物半導体を得る研究が進められつつある。

【0004】以下、特開平10-135575号公報に開示されている、ポストアニーリングが不要な従来のp型窒化物半導体の製造方法について説明する。

【0005】この公報には、有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて、サファイアからなる基板上に、TMG等のIII族源、アンモニア等の窒素源及びp型ドーパントを含む有機マグネシウム化合物を、濃度が0.8容量%～20容量%の水素ガスを含む窒素ガスをキャリアガスとして導入し、基板温度を1100℃としてp型窒化物半導体を成長させる方法を開示している。これにより、マグネシウムと水素とからなる複合体の形成が阻止されることにより、成長時に低抵抗性を示すp型窒化物半導体を得ている。さらに、冷却工程においては、約32容量%のアンモニアを含む窒素ガスの雰囲気中で350℃まで降温し、その後、アンモニアの導入を停止して室温まで降下させる方法を開示している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来のポストアニーリングを行わないp型窒化物半導体の製造方法は以下のような問題がある。すなわち、前記公報の発明者らがその後に公開した論文(Applied Physics Letters, vol. 72, (1998), p. 1748)に示しているように、結晶成長工程における水素濃度が2.4%から3.7%に増加しただけで大幅にマグネシウムの活性化が劣り、非常に低い水素濃度で成長させなければ、成長時にp型窒化物半導体を得ることができない。その上、低い水素濃度でp型窒化物半導体を成長させると、表面マイグレーションが不十分となるため、表面上の最適位置に所定の原子が配置されず、良質な結晶が得られない。

【0007】本発明は、前記従来の問題を解決し、ポストアニーリングを行なうことなく良質なp型窒化物半導体を得られるようにすることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するため、本発明は、p型窒化物半導体の製造方法を、成長工程において低抵抗なp型窒化物半導体を形成し、冷却工程において、冷却時間又は雰囲気制御することにより、その低抵抗性をp型半導体として実用可能な範囲内に維持する構成とする。

【0009】第1のp型窒化物半導体の製造方法は、温度が約600℃を超える基板温度で保持された基板の上に、p型ドーパントを含む窒素源及びIII族源を導入す

ることにより、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、半導体層形成工程は、雰囲気中にp型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、冷却工程は、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間でp型窒化物半導体層を冷却する。

【0010】第1のp型窒化物半導体の製造方法によると、p型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気中、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成しておき、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間でp型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れるp型窒化物半導体を得ることができる。

【0011】第1のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が0%～95%程度であることが好ましい。このようにすると、例えば、成長直後の正孔キャリア濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度とすると、正孔キャリア濃度が95%減少したとしても $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度が確保されるため、十分に実用に耐えるp型窒化物半導体を得ることができる。

【0012】第1のp型窒化物半導体の製造方法において、冷却工程が、基板温度が成長温度から約600℃までを30分以内で低下するように冷却する工程を含むことが好ましい。このようにすると、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の実用に耐える程度の低抵抗性を確実に維持できる。

【0013】第1のp型窒化物半導体の製造方法において、半導体層形成工程における雰囲気が容量比が5%～70%程度の水素を含むことが好ましい。一般に、III族源又はp型ドーパントとして有機金属材料を用いる場合には、これらの分解効率を高めるために、また、表面マイグレーションを促進するために雰囲気中に水素を含ませている。しかしながら、添加する水素濃度が70%を越えると、水素によるアクセプタの不活性化（パッシベーション）が顕著となるため、本発明のように5%～70%程度の水素濃度とすると、p型ドーパントの不活性化を確実に抑制できる。

【0014】第2のp型窒化物半導体の製造方法は、温度が約600℃を越える基板温度で保持された基板の上に、p型ドーパントを含む窒素源及びIII族源を導入することにより、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、半導体層形成工程は、雰囲気中にp型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、冷却工程は、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する雰囲気中でp型窒化物半導体層を冷却する。

【0015】第2のp型窒化物半導体の製造方法によると、p型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気中、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成しておき、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する雰囲気中でp型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れるp型窒化物半導体を得ることができる。

【0016】第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が0%～95%程度であることが好ましい。

【0017】第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が成長温度から約600℃にまで低下する間の雰囲気中に、容量比が0%～50%程度の水素を含むことが好ましい。このようにすると、p型窒化物半導体層における水素によるパッシベーションを抑制できるため、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の低抵抗性を確実に維持できる。

【0018】第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が成長温度から約600℃にまで低下する間の雰囲気中にアンモニアを含むことが好ましい。このようにすると、成長したp型窒化物半導体の表面からの窒素の脱離が抑制されるため、該表面の劣化を防止できる。

【0019】第2のp型窒化物半導体の製造方法において、半導体層形成工程における雰囲気が、容量比が5%～70%程度の水素を含むことが好ましい。

【0020】本発明に係るp型窒化物半導体は、基板上に温度が600℃よりも高い成長温度で形成されたp型窒化物半導体を対象とし、冷却直後の正孔キャリア濃度が、成長温度における正孔キャリア濃度の5%～100%程度である。

【0021】本発明のp型窒化物半導体によると、成長直後の正孔キャリア濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であれば、冷却直後に正孔キャリア濃度が成長直後の5%となったとしても $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度が確保されるため、十分に実用に耐えるp型窒化物半導体となる。

【0022】本発明に係る他のp型窒化物半導体は、基板上に温度が600℃よりも高い成長温度で順次形成されたp型窒化物半導体を対象とし、p型窒化物半導体はその上面を露出しており、p型窒化物半導体の上面近傍の水素濃度は、p型窒化物半導体の内部の水素濃度と等しいか又は約10倍以内である。

【0023】従来のポストアニーリングを行なう製造方法により得られるp型窒化物半導体の場合には、露出した上面近傍の水素濃度は、p型窒化物半導体の内部の水素濃度よりも10倍以上大きい。しかしながら、本発明のp型窒化物半導体によると、p型窒化物半導体の上面近傍の水素濃度が、該p型窒化物半導体の内部の水素濃

度と等しいか又は約10倍以内であるため、p型ドーパントの活性化率が向上しているp型窒化物半導体となる。

【0024】

【発明の実施の形態】請求項1記載の発明は、基板上に600℃より高い成長温度で形成されたp型窒化物半導体層を有し、前記p型窒化物半導体の冷却直後の正孔キャリア濃度が、前記p型窒化物半導体層を形成する前記基板温度から600℃まで冷却するのに要する冷却時間と冷却後に得られる正孔キャリア濃度との関係において、前記冷却時間0分における想定された正孔キャリア濃度の35～100%であることを特徴とするp型窒化物半導体とすることで、ポストアニーリングを行うことなく、良質なp型窒化物半導体を作製できるので、低電圧で高出力の発光素子を得ることができる。

【0025】請求項2記載の発明は、前記p型窒化物半導体層を形成する前記基板温度から600℃まで冷却するのに要する冷却時間と冷却後に得られる正孔キャリア濃度との関係において、前記冷却時間0分における想定された正孔キャリア濃度の60～100%であることを特徴とする請求項5に記載のp型窒化物半導体とすることで、ポストアニーリングを行うことなく、良質なp型窒化物半導体を作製できるので、低電圧で高出力の発光素子を得ることができる。

【0026】請求項3記載の発明は、温度が600℃を超える基板温度で保持された基板の上に、p型ドーパント源と窒素源とIII族源とを導入することにより、前記基板上にp型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、前記冷却工程において、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を前記半導体形成工程における基板温度から600℃まで10分以内に冷却することを特徴とするp型窒化物半導体の製造方法とすることで、ポストアニーリングを行うことなく、良質なp型窒化物半導体を作製できるので、低電圧で高出力の発光素子を得ることができる。

【0027】請求項4記載の発明は、前記冷却工程において、前記p型窒化物半導体層が形成された基板を前記半導体形成工程における基板温度から600℃まで5分以内に冷却することを特徴とする請求項3に記載のp型窒化物半導体の製造方法とすることで、ポストアニーリングを行うことなく、良質なp型窒化物半導体を作製できるので、低電圧で高出力の発光素子を得ることができる。

【0028】（実施の形態1）本発明の実施の形態1について図面を参照しながら説明する。

【0029】図1は本発明の実施の形態1に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図を示している。図1に示すように、サファイアからなる基板11上には、窒化ガリウム（Ga<sub>2</sub>N）からなり、基板11上に成長させる所望

の半導体とサファイアとの結晶の格子不整合を緩和するバッファ層12と、Ga<sub>2</sub>Nからなるp型窒化物半導体層13とが順次形成されている。

【0030】以下、前記のように構成されたp型窒化物半導体層の製造方法を説明する。まず、鏡面状の主面を持つ基板11を反応管（図示せず）内の基板ホルダに保持し、その後、基板11の温度を約1000℃として水素ガスを基板11上に導入しながら、基板11を約10分間加熱することにより、基板11の主面に付着している有機物等の汚れや水分を除去する。

【0031】次に、基板11の温度を約550℃にまで降下させ、キャリアガスとして流量が約16L/分の窒素ガスと、流量が約4L/分の窒素源としてのアンモニア（NH<sub>3</sub>）ガスと、流量が約40μmol/分のIII族源としてのトリメチルガリウム（TMG）とを基板11上に導入することにより、基板11の主面上に、厚さが25nmでGa<sub>2</sub>Nからなるバッファ層12を成長させる。

【0032】次に、反応管へのTMGの供給をいったん止めて、基板温度を約1050℃にまで昇温した後、流量が約13L/分の窒素ガス及び流量が約3L/分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約4L/分のアンモニアガスと、流量が約80μmol/分のTMGと、流量が約0.2μmol/分でp型ドーパントであるマグネシウムを含むビスシクロペンタジエニルマグネシウム（C<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Mg）とを基板11上に約60分間導入することにより、バッファ層12上に、厚さが2μmでMgがドーパされたGa<sub>2</sub>Nからなるp型窒化物半導体層13を成長させる。ここでいう水素ガスの流量には、TMGとC<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Mgとを気化させるための水素ガスをも含めている。

【0033】次に、反応管へのTMGとC<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Mgとの供給を停止した後、雰囲気ガスとして、流量が約13L/分の窒素ガス、流量が約3L/分の水素ガス及び流量が約4L/分のアンモニアガスを基板11上に導入しながら、基板11を成長温度から室温にまで冷却する。冷却後、p型窒化物半導体層13が形成された基板11を反応管から取り出す。

【0034】以下、p型窒化物半導体層13が形成された基板11に対する本願発明の冷却方法の特徴を説明する。

【0035】図2は本発明の実施の形態1に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する冷却時間依存性を示すグラフ。ここでは、基板温度を成長温度の1050℃付近から600℃にまで降下させる場合の冷却時間として、5分から40分までの間を5種類に分けて、p型窒化物半導体層13の正孔キャリア濃度を測定している。正孔キャリア濃度は、5種類の測定用のサンプルとして基板11から5mm角の大きさのチップを切り出し、それぞれ切り出されたチ

ップのホール効果を測定することにより行なっている。

【0036】図2に示すように、5種類のサンプルの導電型はすべてp型を示しているが、成長温度から600℃までの冷却時間が長くなるに連れて、正孔キャリア濃度が低下していることが分かる。また、図2に示す直線を冷却時間が0分となるy切片として外挿することにより、本実施の形態に係るp型窒化物半導体層13は、成長直後の正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp導電型を示すといえる。

【0037】また、図2に示すように、冷却時間が5分の場合の正孔キャリア濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示し、冷却時間が20分の場合の正孔キャリア濃度は冷却前の濃度の約7%に相当する $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を示し、冷却時間が30分の場合は冷却前の濃度の5%に相当する $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を示す。冷却時間が30分の場合は、デバイスに用いるp型層としての下限に近い。さらに、冷却時間が40分の場合はその濃度が $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を示し、デバイスには不十分なキャリア濃度となる。

【0038】(実施の形態1の第1変形例)以下、第1の実施形態の第1変形例に係るp型窒化物半導体層の製造方法を説明する。

【0039】まず、図1に示すように、実施の形態1と同様の方法を用いて、基板11上にバッファ層12、及び正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp型窒化物半導体層13を順次形成する。

【0040】次に、第1変形例に係る冷却工程における正孔キャリア濃度に対する雰囲気ガス中の水素ガス濃度依存性について説明する。ここでは、雰囲気ガス中の水素ガス濃度を0%、30%、50%及び70%と4種類に分けて正孔キャリア濃度の測定を行なっている。いずれの場合も、雰囲気中のアンモニアガス濃度を約20%とし、残りを窒素ガスとしている。基板温度の降温条件は、成長温度の約1050℃から約600℃までを約5分間で冷却している。

【0041】測定結果を以下に示す。

【0042】1) 水素濃度が0%の雰囲気の場合、成長直後と同値の約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

2) 水素濃度が30%の雰囲気の場合、

$4.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

3) 水素濃度が50%の雰囲気の場合、

成長直後の約5%である約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

4) 水素濃度が70%の雰囲気の場合、

成長直後の約1%である約 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

このように、水素濃度が70%の雰囲気中で冷却すると、600℃までを5分間で降温しても、デバイスに用いるp型層として不十分となる。

【0043】(実施の形態1の第2変形例)以下、実施の形態1の第2変形例に係るp型窒化物半導体層の製造方法を説明する。

【0044】まず、図1に示すように、実施の形態1と同様の方法を用いて、基板11上にバッファ層12、及び正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のp型窒化物半導体層13を順次形成する。

【0045】次に、第2変形例の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する雰囲気ガス中のアンモニアガス濃度依存性について説明する。雰囲気中の水素ガス濃度は約15%とし、残りは窒素ガスとする。また、基板温度の降温条件は、成長温度の約1050℃から600℃までを約5分間で冷却している。

【0046】測定の結果、アンモニアガス濃度を変化させても、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少率は、アンモニアガス濃度が20%の場合とほとんど違いがないことを確認している。なお、アンモニアガス濃度が0%～0.5%の範囲では、p型窒化物半導体層13の表面から窒素が脱離することにより、結晶性が劣化する。

【0047】(実施の形態1の第3変形例)以下、実施の形態1の第3変形例に係るp型窒化物半導体層の製造方法を説明する。本変形例は、図1に示すp型窒化物半導体層13の形成工程における正孔キャリア濃度に対するキャリアガス中の水素ガス濃度依存性について説明する。実施の形態1においては、キャリアガス中の水素ガスの濃度は約15%としている。本変形例においては、キャリアガス中の水素ガスの濃度を0%～20%までは5%ごとの5種類とし、20%～80%までの範囲は10%ごとの6種類とし、併せて11種類に分けている。なお、水素ガス濃度が0%の場合は、TMG及びCp<sub>2</sub>Mgは窒素ガスを用いてそれぞれの気化を行なっている。

【0048】測定の結果、水素ガス濃度が5%～70%程度の範囲で成長したp型窒化物半導体層13において、図2と同様に、冷却時間を0分として外挿することにより求めた値は、成長直後の正孔キャリア濃度として、それぞれが $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、p型を示している。より具体的には、水素ガス濃度が5%～50%程度の場合は正孔キャリア濃度が約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上となり、水素ガス濃度が10%～20%程度の場合は正孔キャリア濃度が約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上となる。なかでも、水素ガス濃度を15%で成長させた場合は、成長直後の正孔キャリア濃度が最も高くなり、その値は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示す。

【0049】一方、結晶性の目安となるX線回折によるロッキングカーブの半値幅は、水素ガス濃度の増加と共に小さくなり、水素ガス濃度が10%以上の場合は半値幅は300秒以下を示す。ところが、水素ガス濃度が0%で成長した場合は、X線回折によるロッキングカーブの半値幅は500秒となり、大幅に結晶性が悪化する。また、高抵抗であるため正孔キャリア濃度の測定は不可能となる。

【0050】同様に、水素ガス濃度が約80%で成長した場合も、高抵抗であり、正孔キャリア濃度の測定は不可能となる。これは、成長中にGa<sub>2</sub>N結晶中に取り込まれる水素原子の量が多くなり、マグネシウムの活性化率が低くなったためと考えられる。

【0051】なお、本実施形態においては、窒素源としてアンモニアを用いたが、例えば、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)やエチルアジド(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)等の有機窒素原料であればよい。

【0052】(実施の形態2)以下、本発明の実施の形態2について図面を参照しながら説明する。

【0053】図3は本発明の実施の形態2に係る窒化物半導体発光素子を示す構成断面図を示している。図3に示すように、本実施の形態2に係る窒化物半導体発光素子のエピタキシャル層は、サファイアからなる基板21上に、ノンドープのGa<sub>2</sub>Nからなるバッファ層22と、シリコン(Si)がドーパされたGa<sub>2</sub>Nからなるn型コンタクト層23と、ノンドープのInGa<sub>2</sub>Nからなる発光層24と、ノンドープのGa<sub>2</sub>Nからなる第1のクラッド層25と、マグネシウムがドーパされたAlGa<sub>2</sub>Nからなるp型の第2のクラッド層26と、マグネシウムがドーパされたGa<sub>2</sub>Nからなるp型コンタクト層27とが順次積層されて構成されている。p型コンタクト層27上には、ニッケル(Ni)と金(Au)とがこの順に積層されてなる透光性のp側電極28が形成されており、n型コンタクト層23が露出された領域上にアルミニウム(Al)からなるn側電極29が形成されている。このように、本発光素子は、ノンドープの発光層24及び第1のクラッド層25を介在させ、n型コンタクト層23と第2のクラッド層26とのpn接合を持つ発光ダイオード素子である。

【0054】以下、前記のように構成された発光ダイオード素子の製造方法について説明する。

【0055】まず、鏡面状の主面を持つ基板21を反応管(図示せず)内の基板ホルダに保持し、その後、基板21の温度を約1000℃として水素ガスを基板21上に導入しながら、基板21を約10分間加熱する。これにより、基板21の主面に付着している有機物等の汚れや水分を除去して清浄面を得る。

【0056】次に、基板21の温度を約550℃にまで降下させ、キャリアガスとして流量が約16L/分の窒素ガスと、流量が約4L/分の窒素源としてのアンモニアガスと、流量が約40μmol/分のIII族源としてのTMGとを基板21上に導入することにより、基板21の主面上に、厚さが25nmでGa<sub>2</sub>Nからなるバッファ層22を成長させる。ここでは、キャリアガスに含まれる水素ガスの流量は、TMG又はCp<sub>2</sub>Mgを気化させるために用いる水素ガスをも含んでいる。

【0057】次に、反応管へのTMGの供給をいったん止めて、基板温度を約1050℃にまで昇温した後、流

量が約13L/分の窒素ガス及び流量が約3L/分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約4L/分のアンモニアガスと、流量が約80μmol/分のTMGと、流量が約10cc/分でn型ドーパントであるシリコンを含む10ppmのモノシラン(SiH<sub>4</sub>)ガスとを基板21上に約60分間導入することにより、バッファ層22上に、厚さが2μmでSiがドーパされたGa<sub>2</sub>Nからなるn型コンタクト層23を成長させる。

【0058】次に、TMG及びSiH<sub>4</sub>ガスの供給を停止した後、基板温度を約750℃にまで降温させる。この成長温度で、キャリアガスとして流量が約14L/分の窒素ガスと、流量が約6L/分のアンモニアガスと、流量が約4μmol/分のTMGと、流量が約5μmol/分の別のIII族源であるトリメチルインジウム(TMI)とを基板21上に導入することにより、n型コンタクト層23上に、厚さが3nmのInGa<sub>2</sub>Nからなる単一量子井戸構造の発光層24を成長させる。この場合、発光層24のIn組成は約0.2となる。

【0059】次に、TMIの供給を停止した後、キャリアガスの窒素ガス、窒素源のアンモニアガス及びIII族源のTMGをそのままの流量で基板21に導入し、基板温度が約1050℃にまで昇温するまでの間に、発光層24上に厚さが10nmのGa<sub>2</sub>Nからなる第1のクラッド層25を成長させる。

【0060】次に、基板温度が約1050℃に達した後、流量が約13L/分の窒素ガス及び流量が約3L/分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約4L/分のアンモニアガスと、流量が約40μmol/分のTMGと、流量が約6μmol/分の別のIII族源であるトリメチルアルミニウム(TMA)と、流量が約0.1μmol/分のCp<sub>2</sub>Mgとを基板21上に導入することにより、第1のクラッド層25上に、厚さが0.2μmでMgがドーパされたp型AlGa<sub>2</sub>Nからなる第2のクラッド層26を成長させる。

【0061】次に、TMAの供給を停止した後、基板温度は約1050℃のままで、流量が約13L/分の窒素ガス及び流量が約3L/分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約4L/分のアンモニアガスと、流量が約80μmol/分のTMGと、流量が約0.2μmol/分のCp<sub>2</sub>Mgとを基板21上に導入することにより、第2のクラッド層26上に、厚さが0.3μmでMgがドーパされたp型Ga<sub>2</sub>Nからなるp型コンタクト層27を成長させる。

【0062】次に、p型コンタクト層27を形成した後、雰囲気ガスとして、流量が約13L/分の窒素ガス、流量が約3L/分の水素ガス及び流量が約4L/分のアンモニアガスとを反応管に導入しながら、基板温度を成長温度から室温にまで冷却し、これら複数の窒化物半導体層からなる積層体(エピタキシャル層)が形成された基板21を反応管から取り出す。このとき、雰囲気



ガス中の水素ガス濃度は約15%、アンモニアガス濃度は約20%である。ここでは、基板21を成長温度の約1050℃から600℃にまで冷却する冷却時間を5分としている。

【0063】以上のようにして得られた窒化物半導体層、特に、p型の第2のクラッド層26及びp型コンタクト層27は、実施の形態1と同様の成長方法及び冷却方法によって形成されている。従って、第2のクラッド層26及びp型コンタクト層27にドーパされたマグネシウムを活性化させるためのポストアニーリングを行なわなくても、低抵抗で且つ良質なp型半導体層が形成されている。

【0064】次に、例えばCVD法を用いて、p型コンタクト層27上にシリコン酸化膜を堆積させ、その後、フォトリソグラフィ法を用いて、堆積したシリコン酸化膜に対して所定形状のパターニングを行なって、シリコン酸化膜からなるエッチング用のマスクパターンを形成する。続いて、このマスクパターンを用いてエピタキシャル層に対して、n型コンタクト層23が露出するまで反応性イオンエッチングを行なう。

【0065】次に、例えば蒸着法を用いて、露出したn型コンタクト層23上にn側電極29を選択的に形成し、同様にしてp型コンタクト層27上にp側電極28を選択的に形成する。

【0066】次に、基板21のエピタキシャル層と反対側の面(裏面)を基板21の厚さが100 $\mu$ m程度になるまで研磨し、スクライブによってチップ状に分離する。分離された個々のチップを素子形成面側を上向きにして、電極を有するステム上に固着し、続いて、チップ上のp側電極28とn側電極29とをそれぞれステムの電極にワイヤにより結線し、その後、チップを樹脂封止して発光ダイオード素子を得る。

【0067】このようにして得られた発光ダイオード素子に対して、20mAの順方向電流により駆動すると、ピーク波長が470nmの青色光が出力されることを確認している。このときの発光出力は2.0mWであり、順方向動作電圧は4.0Vである。

【0068】(実施の形態2の第1変形例)本実施の形態2に係る冷却工程において、エピタキシャル層が形成された基板21を成長温度の約1050℃から600℃にまで冷却する冷却時間を25分として、図3に示す構成の発光ダイオード素子を形成する。このようにして形成された発光ダイオード素子に対して、20mAの順方向電流で駆動すると、ピーク波長が470nmの青色光が出力されることを確認している。この場合の発光出力は0.5mWで、順方向動作電圧は5.0Vである。

【0069】(比較例)本実施の形態に係る冷却工程において、エピタキシャル層が形成された基板21を成長温度の約1050℃から600℃にまで冷却する冷却時間を40分として、図3に示す構成の発光ダイオード素

子を形成する。このようにして形成された発光ダイオード素子に対して、20mAの順方向電流で駆動したところ、高抵抗で電流が流れず、発光しないことを確認している。

【0070】図4は本発明の実施の形態2、その第1変形例及び比較例に係る窒化物半導体発光素子における表面から深さ方向の水素濃度分布を表わすグラフであり、SIMSの分布による結果である。前記の3通りの異なる冷却時間で測定した場合の水素濃度を表わしている。ここで、図4において、図3に示す半導体層と対応する領域には同一の符号を付している。また、成長温度の1050℃付近から600℃にまで冷却する冷却時間は、曲線1Aが本実施形態の5分の場合を、曲線1Bがその一変形例である25分の場合を、曲線1Cが比較例である40分の場合を示している。

【0071】図4の曲線1Aから分かるように、冷却時間が5分の場合、表面付近の水素濃度は約 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向(n型コンタクト層23方向)に向かうにつれて減少し、第2のクラッド層26においては水素濃度はほぼ一定の約 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示している。また、第1のクラッド層25、発光層24及びn型コンタクト層2は、検出下限の $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

【0072】第1変形例に係る曲線1Bに示す冷却時間が25分の場合、表面付近の水素濃度は約 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向に向かうにつれて減少し、第2のクラッド層26において水素濃度はほぼ一定の約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示すことが分かる。

【0073】比較例に係る曲線1Cに示す冷却時間が40分の場合、表面付近の水素濃度は約 $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向に向かうにつれて減少し、第2のクラッド層26において水素濃度はほぼ一定の約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示している。

【0074】また、図4に示すように、冷却時間が25分以下の場合、p型コンタクト層27の上面の水素濃度は第2のクラッド層26の水素濃度の10倍以内であることが分かる。

【0075】以上説明したように、本実施の形態及びその第1変形例によると、p型の第2のクラッド層26及びp型コンタクト層27の成長時におけるキャリアガスに、約5容量%～約70容量%、好ましくは約15容量%の水素ガスを含めて成長させることにより、成長直後に低抵抗で且つ高品質のp型半導体層を得ることができる。

【0076】さらに、冷却工程において、600℃以上の成長温度から600℃程度にまで冷却する冷却時間を約30分以内、好ましくは5分程度とし、雰囲気ガスを約50容量%以下の水素ガス及び約0.5容量%以上のアンモニアガスとから構成することにより、p型半導体層の正孔キャリア濃度の減少率を0%～95%程度に抑

えることができる。その結果、低電圧で高出力の窒化物半導体発光素子を実現できる。

【0077】

【発明の効果】本発明に係るp型窒化物半導体の製造方法によると、p型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気中で基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成しておき、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間又は雰囲気中でp型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れたp型窒化物半導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1に係るp型窒化物半導体を示す構成断面図

【図2】本発明の実施の形態1に係るp型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する冷却時間依存性を示すグラフ

【図3】本発明の実施の形態2に係る窒化物半導体発光

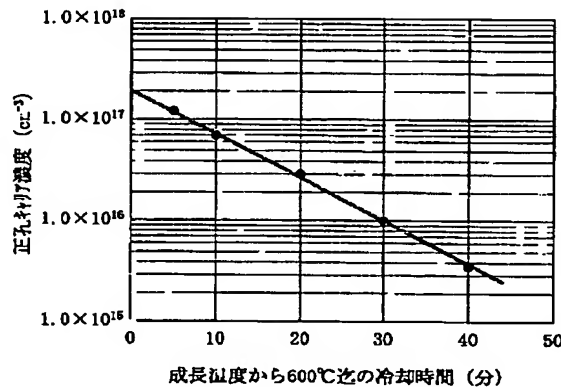
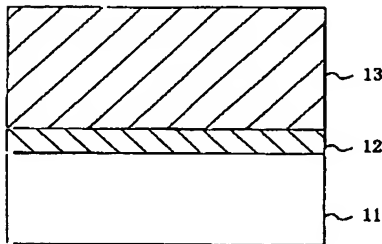
素子を示す構成断面図

【図4】本発明の実施の形態2、その第1変形例及び比較例に係る窒化物半導体発光素子における表面から深さ方向の水素濃度分布を表わすグラフ

【符号の説明】

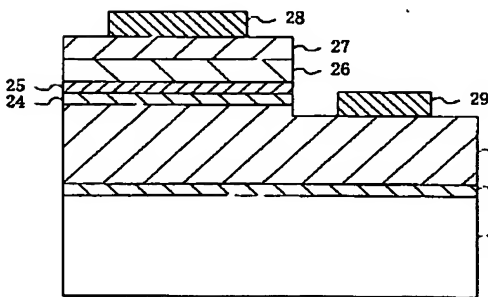
- 11 基板
- 12 バッファ層
- 13 p型窒化物半導体層
- 21 基板
- 22 バッファ層
- 23 n型コンタクト層
- 24 発光層
- 25 第1のクラッド層
- 26 第2のクラッド層
- 27 p型コンタクト層
- 28 p側電極
- 29 n側電極

【図1】

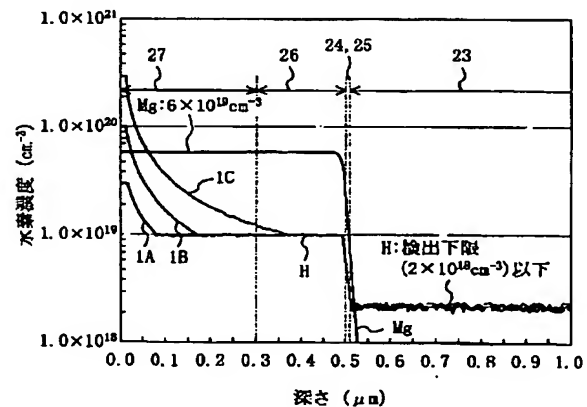


【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 武石 英見

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5F041 AA40 CA04 CA12 CA34 CA40  
5F045 AA04 AB14 AC08 AC12 AD14  
AF09 BB16 CA09 DA53 DA60  
DA66 EJ02